

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-034888

(43)Date of publication of application : 06.02.1996

(51)Int.Cl.

C08L 23/26  
B32B 27/28  
C08L 23/08  
C08L 29/04  
C08L 33/06  
C08L 35/00  
F16L 9/12

(21)Application number : 07-119997

(71)Applicant : KURARAY CO LTD

(22)Date of filing : 18.05.1995

(72)Inventor : HATA NOBUHIRO  
NEGI TAICHI

(30)Priority

Priority number : 06129554 Priority date : 18.05.1994 Priority country : JP

## (54) FUEL CONTAINER AND FUEL PIPE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the impermeability by forming a layer of a resin composition comprising an ethylene/vinyl alcohol copolymer, an ethylene/acrylic ester/ maleic anhydride copolymer, and a thermoplastic resin in a specific weight ratio.

CONSTITUTION: An ethylene/vinyl alcohol copolymer (a) having a melt index (MI) of 0.1-50g/10min at 210°C under a load of 2,160g is compounded with an ethylene/acrylic ester/maleic anhydride copolymer (b) having an MI of 0.5-100g/10min and another thermoplastic resin (c), e.g. a polyolefin resin, in such a weight proportion as to satisfy relationships I and II to produce a resin composition (B). A layer of the composition (B) serving as a barrier layer is sandwiched between layers (H) of a thermoplastic resin, e.g. high-density PE, with an adhesive layer (A) comprising, e.g. an ethylene/vinyl acetate copolymer, to obtain a highly impermeable multilayer structure having a layer constitution of, e.g. H/A/B/A/H.

$$10/90 \leq (b) / (c) \leq 90/10$$

II

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-34888

(43) 公開日 平成8年(1996)2月6日

(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/26	L D M			
B 3 2 B 27/28	1 0 2	8413-4F		
C 0 8 L 23/08	L C C			
23/04	L G T			
33/06	L J D			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平7-119987	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ
(22) 出願日	平成7年(1995)5月18日		岡山県倉敷市酒津1621番地
(31) 優先権主張番号	特願平6-129554	(72) 発明者	秦 暢宏
(32) 優先日	平6(1994)5月18日		岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(72) 発明者	祢宜 太一
			岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 燃料容器および燃料パイプ

## (57) 【要約】

【構成】 エチレン-ビニルアルコール共重合体 (a) 50~95重量%およびエチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体 (b) 5~50重量%からなる樹脂組成物、またはこれにさらに他の熱可塑性樹脂 (c) を配合した樹脂組成物の層を有する燃料容器または燃料パイプ。

【効果】 本発明の樹脂組成物を用いた構造体、とくに多層構造体は、EVOH (a) を単独で用いた場合に比べ、耐衝撃性が優れており、さらにガソリンなどの燃料に対するバリアー性も遜色がない。したがって、機械的強度、とくに耐衝撃性が要求され、さらにバリアー性が要求される自動車の燃料タンク、燃料パイプ等に極めて有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレンービニルアルコール共重合体  
(a) 50～95重量%およびエチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体(b) 5～50重量%  
からなる樹脂組成物層を有する燃料容器または燃料パイプ。

$$5/95 \leq [(b) + (c)] / (a) \leq 50/50 \quad \cdots (I)$$

$$10/90 \leq (b) / (c) \leq 90/10 \quad \cdots (II)$$

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、気体、溶剤等の透過防止性能(バリア性)及び耐衝撃性に優れた、とくに含酸素系有機化合物と炭化水素との混合物、例えばメタノール含有ガソリンに対するバリア性に優れた燃料容器または燃料パイプに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、化粧品、食品、医療品或いは空気により変質しやすい化学薬品等を収容するため、様々な熱可塑性積層体から成る合成樹脂多層容器や、バリア性の成分を含有した単層容器等が知られている。そして、また一方では、近年、例えば、自動車等車両の燃料タンクなどのように、その軽量化および成形加工の容易化を計るべくプラスチック製のものが提案され実用化されつつある。プラスチック製燃料タンクは、ポリエチレン製単層型が普及しているが、比較的高い透過性を有する欠点がある。これに対し、従来より、ポリエチレン製タンクにスルホン処理や、フロン処理によりバリア性を向上させる方法や、ポリエチレンにバリア性を有する物質を混入させる方法、また、一方では、多層構造体にし、バリア層にナイロンを用い、その両側に接着材層を介して高密度ポリエチレン層を設けた3層5層構造が提案されている。

【0003】

【本発明が解決しようとする課題】ところが、バリア性の成分を含有した単層容器の場合、必要とする薬品に対するバリア性が不足していたり、積層体とした場合には、容器全体の耐衝撃性が不足するという欠点を有している。また、一方では、近年の環境汚染に対する規制強化の中で、大気汚染防止およびガソリンの消費節約の観点から、オクタン価改良のために米国中心に使用されているメタノール、MTBE(メチルターシャールブチルエ

$$5/95 \leq [(b) + (c)] / (a) \leq 50/50 \quad \cdots (I)$$

$$10/90 \leq (b) / (c) \leq 90/10 \quad \cdots (II)$$

なお、ここでバリア性とは、酸素などのガスバリア性、ガソリンなどの燃料のバリア性、フロンガス等のバリア性を意味する。

【0006】本発明によれば、ガソリン、ガスホールに対するバリア性に優れ、なおかつ耐衝撃性に優れた特性を付与することができる。これにより、環境問題に適合するばかりか、実際の使用時における安全性を大きく

\*【請求項2】 エチレンービニルアルコール共重合体(a)、エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸三元共重合体(b)および前記(a)、(b)以外の熱可塑性樹脂(c)からなり、各成分の重量比が下記(I)および(II)を満足する樹脂組成物層を有する燃料容器または燃料パイプ。

※一テル)等をブレンドしたガソリン(以下ガスホールと略記する)やガソリンタンクの使用時に、タンク全体からのガソリン透過量が増大するという欠点を有しており、これらの欠点の改良が望まれている。これを改良する手段として、上記ポリエチレンとナイロンとの積層体では、ガスホールに対するバリア性に問題がある。また、ポリエチレンにナイロンを混合して同時に溶融押し出し、ポリエチレン層中にナイロンを不連続の薄層状に分散する方法では、ガスホールに対するバリア性が不足し、ポリエチレン単層にスルホン処理や、フッ素処理する方法では、ガスホールに対するバリア性の不足や、ガソリン中の水分により透過性が増大する問題がある。さらには、ポリエチレンとエチレンービニルアルコール共重合体(以下EVOHと略記する)の多層タンクやパイプ等の場合には、ガソリン、ガスホールに対するバリア性には優れたものの、形状や構成によっては、耐衝撃性が不足している。

【0004】しかして、本発明の目的は、バリア性を低下せざること無く、耐衝撃性を向上させ、特に燃料容器または燃料パイプに関しては、ガソリンのみならず、ガスホールに対しても充分な透過防止性能と、さらには、耐衝撃性を付与することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】上記目的は、エチレンービニルアルコール共重合体(a) 50～95重量%およびエチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体(b) 5～50重量%からなる樹脂組成物層、または、エチレンービニルアルコール共重合体(a)、エチレンーアクリル酸エステルー無水マレイン酸共重合体および(a)、(b)以外の熱可塑性樹脂(c)からなり、各成分の重量比が下記(I)および(II)を満足する樹脂組成物層を有する燃料容器またはパイプを提供することによって達成される。

高めるものである。

【0007】本発明において、EVOHとはエチレンービニルエステル共重合体酸化物であり、エチレン含量は20～80モル%が好ましく、さらに好適には20～70モル%、最適には20～65%であり、またビニルエステル成分の酸化度は80%以上が好ましく、さらに好適には85%以上、最適には90%以上である。エチレ

ン含量が20モル%未満では熔融成形性が悪く、バリアー性及び熱安定性が悪くなる。ビニルエステルとしては酢酸ビニルが代表的なものとしてあげられるが、その他の脂肪酸ビニルエステル（プロピオン酸ビニル、ビバリン酸ビニルなど）も使用できる。また、EVOHに共重合成成分としてビニルシラン化合物0.0002~0.2モル%を含有する場合は共押し出しする際の基材樹脂との熔融粘性の整合性が改善され、均質な共押し出し多層フィルム（例え、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリ（ $\beta$ -メトキシエトキシ）シラン、 $\gamma$ -メタクリルオキシプロピルメトキシシラン）が挙げられる。なかでも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好適に用いられる。さらに、本発明の目的が阻害されない範囲で、他の共単量体〔例えば、プロピレン、ブチレン、不飽和カルボン酸又はそのエステル（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸エステルメチル、エチルなど〕、ビニルピロリドン（N-ビニルピロリドンなど）を共重合することでもできる。また、本発明に用いるEVOHの好適なメルトインデックス（M1）（210℃、2160g荷重下で測定した値；融点が210℃付近あるいは210℃を超えるものは2160g荷重下、融点以上の複数の温度で測定し、片対数グラフで絶対温度の逆数を横軸、メルトインデックス（対数）を縦軸としてプロットし、210℃に外挿した値）は、0.1~50g/10分、最適には0.5~20g/10分である。本発明においてはEVOHは、エチレン含有量あるいは/及び鹸化度の異なる1種あるいはそれ以上のEVOHをブレンドして用いる事がより好適な場合がある。

【0008】本発明においては、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸共重合体（以下E-EA-MAnと略す）（b）としては、各成分の組成比が特に限定されるものではないが、エチレン成分10~97/重量%、アクリル酸エステル成分1~50重量%、無水マレイン酸成分1~50重量%が好ましい。さらに好適にはエチレン成分25~95重量%、アクリル酸エステル成分2~45重量%、無水マレイン酸成分1~30重量%の範囲から選ばれる。また、メルトインデックスも、特に限定されるものではないが、0.5~100g/10分（210℃、2160g荷重下）が好適である。ここでアクリル酸エステル成分としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシルなどがあげられる。

【0009】本発明においては、エチレン-ビニルアルコール共重合体（a）及び、エチレン-アクリル酸エス

テル-無水マレイン酸共重合体（b）以外の熱可塑性樹脂（c）としては、ポリオレフィン系樹脂、ポリスチレン、ポリアミド系樹脂、飽和ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタレート等）、ポリカーボネート系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂等があげられるが、ポリオレフィンが特に好適である。これらの（c）成分を、添加することにより、コストダウン、耐ストレスクラック性、接着性、耐衝撃性等必要に応じて改良する事も可能である。また、これら（c）成分をエチレン-ビニルアルコール共重合体（a）と均一に混合することは、相溶性が良くないため通常困難を伴い、優れた成形体を得ることはむずかしいが、本発明では（c）成分を配合しても、耐衝撃性の優れた、しかもバリアー性の優れた成形体を得ることができる。このことは後述する実施例からも明らかである。

【0010】本発明で（c）成分として用いられるポリオレフィン系樹脂としては、主として高密度もしくは低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1など、およびエチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、などから選ばれた $\alpha$ -オレフィン同士の共重合体であるが、これら $\alpha$ -オレフィンとの共重合成成分として、ジオレフィン、N-ビニルカルバゾール、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、スチレン、アクリロニトリル、ビニルエーテル、などのビニル化合物、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸、フマル酸、イタコン酸などの不飽和カルボン酸、そのエステルおよびその酸無水物あるいはこれらにヒドロキシル基またはエポキシ基を付加したものなどがあげられ、例えばグラフト可能なモノマーとポリオレフィンとの共重合体や $\alpha$ -オレフィン/ $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸共重合体とイオン性金属化合物との反応物であるアイオノマー樹脂などの $\alpha$ -オレフィンが50重量%以上の共重合体などがあげられる。これらのポリオレフィン系樹脂はそれぞれ単独で用いることもできるし、また2種以上を混合して用いることもできる。

【0011】本発明で（c）成分として用いられるポリアミド系樹脂としては、アミド結合を有する重合体であって、例えば、ポリカプロアミド（ナイロン-6）、ポリウンデカンアミド（ナイロン-11）、ポリラウリルラクタム（ナイロン-12）、ポリヘキサメチレンアジバミド（ナイロン-6,6）、ポリヘキサメチレンセバカミド（ナイロン-6,12）の如き単独重合体、カプロラクタム/ラウリルラクタム共重合体（ナイロン-6/12）、カプロラクタム/アミノウンデカン酸共重合体（ナイロン-6/11）、カプロラクタム/ $\omega$ -アミノノナン酸共重合体（ナイロン-6/9）、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムアジベート共重合体（ナイロン-6/6,6）、カプロラクタム/ヘキサメチレンジアンモニウムセバケート共重合体（ナイロン-6/6,12）

10

20

30

40

50

6/6, 12) の如き共重合体などがあげられる。これらのポリアミド系樹脂は、それぞれ単独で用いることもできるし、2種以上を混合して用いることもできる。

【0012】熱可塑性樹脂(c)は、異なった種類の樹脂、例えば、ポリオレフィン系樹脂とポリアミド系樹脂、具体的にはナイロン-6と低密度ポリエチレン等を、目的に応じて、2種以上混合して用いることもできる。

【0013】また、本発明の樹脂組成物には、本発明の効果を増進させるためにハイドロタルサイト系化合物、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系熱安定剤、高級脂肪酸カルボン酸の金属塩(たとえば、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム等)の一種または二種以上を樹脂組成物に対し0.01~1重量%添加することは好適である。またリチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオンなどのアルカリ金属イオンをEVOH(a)に対し5~500.0ppm、好適には10~500ppm、含有させることも本発明の効果を増進させるのに効果的である。アルカリ金属化合物としては、一価金属の脂肪酸カルボン酸塩、芳香族カルボン酸塩、燐酸塩、金属錯体等があげられ、具体的には、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸ナトリウム、燐酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウム、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム塩等があげられ、好適には、酢酸ナトリウム、酢酸カリウム、燐酸リチウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カリウムがあげられる。

【0014】また、本発明の樹脂組成物に必要に応じて添加剤を配合することもできる。このような添加剤の例としては、酸化防止剤、可塑剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着色剤、フィラー、あるいは他の高分子化合物を挙げることができ、これらを本発明の作用効果が阻害されない範囲でブレンドすることができる。添加剤の具体的な例としては次の様なものが挙げられる。

酸化防止剤: 2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノン、2, 6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3', 5' \*40

$$5/95 \leq [(b) + (c)] / (a) \leq 50/50 \quad \cdots (I)$$

好ましくは、

$$10/90 \leq [(b) + (c)] / (a) \leq 45/55 \quad \cdots (I')$$

また、

$$10/90 \leq (b) / (c) \leq 90/10 \quad \cdots (II)$$

好ましくは

$$30/70 \leq (b) / (c) \leq 70/30 \quad \cdots (II')$$

【0016】本発明においては、前記樹脂組成物層を用いることにより目的とする燃料容器または燃料パイプを得ることができる。容器またはパイプとしては、前記組

\*-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチルフェノール)等。

紫外線吸収剤: エチレン-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾール、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オキソシキベンゾフェノン等。

可塑剤: フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジオクチル、ワックス、流動パラフィン、リン酸エステル等。

帯電防止剤: ペンタエリスリットモノステアレート、ソルビタンモノバルミテート、硫酸化ポリオレフィン類、ポリエチレンオキシド、カーボワックス等。

滑剤: エチレンビスステアロアミド、ブチルステアレート等。

着色剤: カーボンブラック、フタロシアニン、キナクリドン、インドリン、アゾ系顔料、ベンガラ等。

充填剤: グラスファイバー、アスベスト、バラストナイト、ケイ酸カルシウム等。

また、他の多くの高分子化合物も本発明の作用効果が阻害されない程度にブレンドすることもできる。

【0015】本発明における(a)、(b)および(c)の各成分の組成比率は、(a)、(b)からなる2成分系の場合には、エチレン-ビニルアルコール共重合体(a)50~95重量%、好ましくは70~90重量%、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸三元共重合体(b)5~50重量%、好ましくは10~30重量%であり、また(a)、(b)および(c)からなる3成分以上の系の場合には、その配合比(重量%)が下記(I)および(II)を満足することが重要で、好ましくは下記式(I')および(II')を満足することである。

成物層を有する多層構造体であることが、本発明の目的、作用効果を達成する上で好適である。ここで多層構造体とは、(a)と(b)とよりなる樹脂組成物層また

は(a)、(b)および(c)よりなる樹脂組成物を少なくとも一層含み、これに熱可塑性樹脂層を積層したものである。この場合、スクラップ回収層、接着樹脂層を必要に応じ設けることができる。本発明の樹脂組成物を(B)、熱可塑性樹脂層を(H)、スクラップ回収層(R)、接着性樹脂層(A)とすると、次のような層構成の多層構造体が代表例としてあげられる。

【0017】2層 H/B

3層 H/A/B、R/A/B、H/B/R、H/B/H

4層 H/R/A/B、H/R/B/H、H/R/B/R

5層 H/R/A/B/H、H/R/A/B/R、H/R/B/A/H

H/A/B/A/H、H/R/B/R/H

6層 H/R/A/B/A/H、H/R/A/B/A/R

7層 H/R/A/B/A/R/H

ただし、層構造は、上記に限定されるものではない。

【0018】熱可塑性樹脂層(H)に用いられる熱可塑性樹脂としては前記した熱可塑性樹脂(c)が例示され、また、EVOH(a)も例示される。これらのうち高密度ポリエチレン、とくにメルトインデックス(210℃、2160g荷重下)が0.005~1g/10分、好適には0.01~0.5g/10分の高密度ポリエチレンが前記樹脂組成物層と積層された場合優れた耐衝撃性を付与することができるので好適である。ここで高密度ポリエチレンとは、たとえばチグラ-触媒を用い、高圧または中圧法により得られるもので、密度0.941~0.965g/cm<sup>3</sup>、好適には0.945~0.96g/cm<sup>3</sup>を示すものである。また、接着性樹脂層(A)に使用される接着性樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリウレタン系、ポリエステル系一液型あるいは二液型硬化性接着剤、不飽和カルボン酸またはその無水物(無水マレイン酸など)をオレフィン系重合体または共重合体[ポリエチレン(低密度ポリエチレン(LDPE)、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)、超低密度ポリエチレン(SLDPE))、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリル酸エステル(メチルエステル、またはエチルエステル)共重合体]にグラフトしたものが、好適に用いられる。

【0019】また、スクラップ回収層(R)の回収物としては、本発明の多層容器を用いて、中空容器、管状容器、および管状体をさらに加工しての包装容器などの成形品の形にする場合の成形ロス部分や、一般消費者に使用された後のスクラップ回収品の粉砕物等がある。本発明の多層構造体を得る方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、一般のポリオレフィンの分野において実施されている成形方法、例えば、Tダイ成形、

インフレーション成形、吹き込み成形、スタンピング成形、ブロー成形、延伸ブロー成形、軸延ブロー成形、射出成形等があげられ、特に、共押出成形、共射出成形が好適であるが、押出コーティング成形、ドライラミネート成形も採用できる。このうち、共押出シート成形法、共押出パイプ成形法、共押出成形法、共押出ブロー成形法などが好適であり、特に共押出ブロー成形法が好適である。

【0020】また、多層構造体の厚み構成に関しても特に限定されるものではないが、成形性およびコスト等を考慮した場合、全体厚みに対する本発明による樹脂組成物からなる層の厚み比率(全体の層厚みに対する)は、1~30%程度が好適である。本発明の樹脂組成物層を有する構造体、特に前記した多層構造体は、耐衝撃性が優れ、さらに各種燃料のバリアー性、ガスバリアー性が優れている。このことは、後述する実施例からも明らかである。

【0021】本発明において燃料容器とは、自動車、オートバイ、船舶、航空機、発電機及び工業用、農業用機器に搭載された燃料容器、もしくは、これら燃料容器に燃料を補給するための携帯用容器、さらには、これら稼働のために用いる燃料を保管のための容器を意味する。また燃料パイプとは、上記に搭載された燃料容器、もしくは、これら燃料容器に燃料を補給するための携帯用容器、さらには、これら稼働のために用いる燃料を保管のための容器等に付随したパイプ、もしくは、それ自体独立したパイプを意味する。また燃料としてガソリン、メタノールおよび/またはMTBE等をブレンドしたガソリンが代表例としてあげられるが、その他の重油、石油、なども例示される。

【0022】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに説明する。

実施例1

酢酸ナトリウムを350ppm(ナトリウムイオンとして約98ppm)含有するEVOH(エチレン量27モル%、けん化度99.6%、メルトインデックス2.0g/10分(210℃、2160g荷重))、(a)80重量%と、エチレン(60重量%)・アクリル酸エチル(36重量%)・無水マレイン酸(4重量%)三元共重合体(MI=6.1g/10分(210℃、2160g荷重))、(b)20重量%とをドライブレンドした後、30mmφの2軸押出機を用いて熔融混練しベレット化を行った。ここで得られたベレットをバリアー層とし、高密度ポリエチレン(HDPE)(MI=0.17g/10分(210℃、2160g荷重)、密度0.96g/cm<sup>3</sup>)、三井石油化学製「HZ8200B」を外層にし、さらに、接着層(AD)に変性ポリエチレン(MI=1.0g/10分(210℃、2160g荷重))、三井石油化学製「アドマーGT4」を用い、共押出ブロー成形にて3層5層(HDPE/AD/バリアー

一層/AD/HDPE=1169 $\mu$ /50 $\mu$ /60 $\mu$ /50 $\mu$ /1169 $\mu$ の500cc多層容器を得た。また、前記と同一の素材を使用し、T型ダイを備えた共押出機を用いて、3種5層(HDPE/AD/バリアー層/AD/HDPE=100 $\mu$ /1 $\mu$ /25 $\mu$ /10 $\mu$ /100 $\mu$ )の多層シートを得た。

#### 【0023】実施例2および8

実施例1においてEVOH(a)とE-EA-MAN(b)の配合比を表1に示す比率に変えた以外は、実施例1と同様の条件で多層容器およびシートを得た。

#### 【0024】実施例3～7

実施例1において、EVOH(a)とE-EA-MAN(b)の配合比を表1に示す比率に変え、さらに、表1に示した成分(c)及び配合比にて添加し、熔融混練以外は、実施例1と同様の条件で多層容器およびシートを\*

\*得た。

#### 【0025】実施例9

実施例1において、E-EA-MAN(b)をエチレン(93重量%)—アクリル酸エチル(5重量%)—無水マレイン酸(2重量%)三元共重合体(MI=6.6g/10分(210℃、2160g荷重)) (b)に変更した以外は、実施例1と同様の条件で多層容器およびシートを得た。

#### 【0026】比較例1～3

10 実施例1において(a)成分、(b)成分および(c)成分の配合比を表2に示す比率に変えた以外は、実施例1と同様の条件で多層容器およびシートを得た。

#### 【0027】

【表1】

	配合比(重量%) (a):(b):(c)	成分(c)	バリアー試験 重量減少量(g)	ボトル落下 破壊高さ(m)
実施例1	80: 20: 0	--	1.45	7.5
" 2	70: 30: 0	--	1.51	8.0
" 3	70: 15: 15	PE	1.43	8.0
" 4	70: 15: 15	PP	1.56	7.0
" 5	70: 15: 15	IO	1.37	7.0
" 6	70: 15: 15	PA	1.36	7.5
" 7	70: 15: 15	PET	1.33	7.0
" 8	60: 40: 0	--	2.69	8.5
" 9	80: 20: 0	--	1.46	7.5

#### 【0028】

※ ※ 【表2】

	配合比(重量%) (a):(b):(c)	(b)+(c) / (a)	(b) / (c)	成分(c)	バリアー試験 重量減少量(g)	ボトル落下 破壊高さ(m)
比較例1	97: 3: 0	3/ 97	3/ 0	--	1.45	5.0
" 2	100: 0: 0	0/100	0/ 0	--	1.06	5.0
" 3	0: 0:100	0/100	0/100	PA	6.13	6.0

#### 【0029】樹脂

PE: 高密度ポリエチレン(密度0.96g/cm<sup>3</sup>、MI=0.20g/10分(210℃、2160g荷重)、三井石油化学製「HZ5100B」)、PP: ポリプロピレン(MI=5g/10分(210℃、2160g荷重)、宇部興産製「J109G」)、PA: 6-ナイロン(MI=1g/10分(210℃、2160g荷重)、東レ製「CM1046-X04」)、IO: アイオノマー(MI=9.9g/10分(210℃、2160g荷重)、三井デュポン製「ハイミラン1652」)、PET: ポリエステルエラストマー(MI=15g/10分(210℃、2160g荷重) 東洋紡製

「P40H」)

#### 【0030】試験及び測定を以外の方法にて行った。

##### バリアー性試験

共押出しして得られた、3種5層(HDPE(100 $\mu$ )/AD(10 $\mu$ )/バリアー層(25 $\mu$ )/AD(10 $\mu$ )/HDPE(100 $\mu$ )の多層シートを用いて作成したパウチ(形状12×20cm)にモデルガソリン(トルエン(42.5重量%):イソオクタン(42.5重量%):メタノール(15重量%)にて混合、容量110ml)を入れて、20℃-65%RHの雰囲気下に放置して、2週間後のパウチ重量減少量を求めた。(n=5)

11

【0031】ボトル落下試験  
共押出ブロー成形にて得た3層5層 {HDPE (116  
9 $\mu$ ) / AD (50 $\mu$ ) / バリヤー層 (60 $\mu$ ) / AD  
(50 $\mu$ ) / HDPE (1169 $\mu$ )} の500cc多  
層容器に、水を充填しコンクリート上に落下させ、ボト  
ルの破壊する落下高さを求めた。(n=20)

【0032】

12

\*【発明の効果】本発明の樹脂組成物を用いた構造体、と  
くに多層構造体は、EVOH(a)を単独で用いた場合  
に比べ、耐衝撃性が優れており、さらにガソリンなどの  
燃料に対するバリヤー性も遜色がない。したがって、機  
械的強度、とくに耐衝撃性が要求され、さらにバリヤー  
性が要求される自動車の燃料タンク、燃料パイプ等に極  
めて有効である。

\*

---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C08L 35/00

F16L 9/12

識別記号

LHR

庁内整理番号

FI

技術表示箇所



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第3区分  
 【発行日】平成14年5月22日(2002.5.22)

【公開番号】特開平8-34888  
 【公開日】平成8年2月6日(1996.2.6)  
 【年通号数】公開特許公報8-349  
 【出願番号】特願平7-119997  
 【国際特許分類第7版】

C08L 23/26 LDM  
 B32B 27/28 102  
 C08L 23/08 LCC  
 29/04 LGT  
 33/06 LJD  
 35/00 LHR  
 F16L 9/12

【F I】

C08L 23/26 LDM  
 B32B 27/28 102  
 C08L 23/08 LCC  
 29/04 LGT  
 33/06 LJD  
 35/00 LHR  
 F16L 9/12

【手続補正書】

【提出日】平成14年2月19日(2002.2.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 エチレン-ビニルアルコール共重合体

(a) 50~95重量%およびエチレン-アクリル酸エ\*

$5/95 \leq [(b) + (c)] / (a) \leq 50/50 \dots (I)$

$10/90 \leq (b) / (c) \leq 90/10 \dots (II)$

【請求項3】 熱可塑性樹脂(c)が、ポリオレフィン系樹脂、ポリアミド系樹脂及び飽和ポリエステル系樹脂から選択される少なくとも1種の樹脂である請求項2記載の燃料容器または燃料パイプ。

【請求項4】 共押出成形法により成形されることを特

\*ステル-無水マレイン酸共重合体(b) 5~50重量%からなる樹脂組成物層を有する燃料容器または燃料パイプ。

【請求項2】 エチレン-ビニルアルコール共重合体(a)、エチレン-アクリル酸エステル-無水マレイン酸三元共重合体(b)および前記(a)、(b)以外の熱可塑性樹脂(c)からなり、各成分の重量比が下記(I)および(II)を満足する樹脂組成物層を有する燃料容器または燃料パイプ。

徴とする請求項1または2記載の燃料容器または燃料パイプの製造方法。

【請求項5】 共押出成形法が、共押出ブロー成形法である請求項4記載の燃料容器または燃料パイプの製造方法。